Ueber

einige neue

Azofarbstoffe

des

α- und *γ*-Oxychinolins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Jacob Mathëus

aus Erpolzheim.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1887.

Ueber

einige neue

Azofarbstoffe

des

α- und *γ*-Oxychinolins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Jacob Mathëus

aus Erpolzheim.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0104

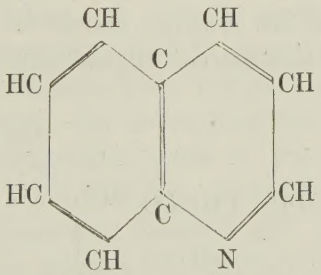
Nachstehende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer unternommen und unter dessen Leitung zu Ende geführt.

Es gereicht mir zur angenehmen Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung, die er mir dabei zu Teil werden liess, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

Das Chinolin, die Muttersubstanz der in dieser Arbeit beschriebenen Körper, wurde im Jahre 1834 mit seinen Homologen im Steinkohlentheer entdeckt (Runge, Pogg. Ann. 31, 65, 513) und findet sich nach Angaben Greiff's bis zu 5% darin. Sein Verhalten und seine Bildungsweisen deuten an, daß es das innere Anhydrid des Orthoamidozimmtaldehyds ist:

$C_6H_4NH_2 - CH = CH - COH$. Seine Entstehung aus den Alkaloiden, Cinchonien, Chinin und Strychnin mittelst Kalilauge entdeckte Gerhardt im Jahre 1848. (Ann. Chem. 42, 310; 44, 279). Es herrschten aber doch Schwierigkeiten, das Chinolin in guter Ausbeute und Reinheit herstellen zu können, bis diese gehoben wurden durch die Entdeckung der sogenannten Skraup'schen Synthese, nämlich durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Glycerin, Anilin und Nitrobenzol.

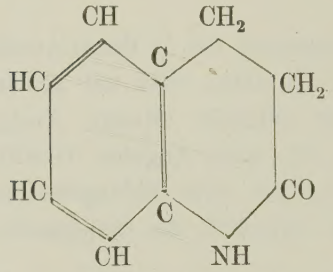
Die jetzt gebräuchliche Constitutionsformel des Chinolin



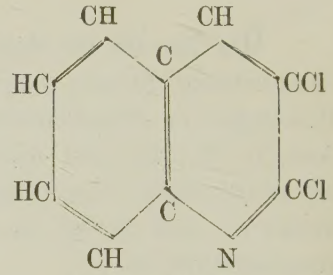
wurde schon im Jahre 1848 von Körner aufgestellt. A. Baeyer (B. B. XII. 460, 1320) und W. Königs (B. B. XII. 453) haben ein Decennium später durch ihre Arbeiten

Beweise für die Richtigkeit der Formel gebracht. Baeyer erhielt nämlich das Chinolin auf folgende Weise:

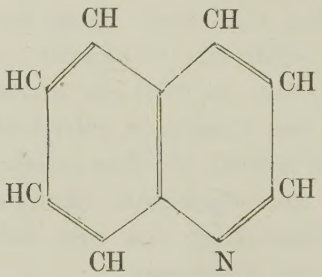
Er behandelte Hydrocarbostyrol mit Phosphorpentachlorid und reducirte dann das erhaltene Bichlorid mit Jodwasserstoff:



Hydrocarbostyrol

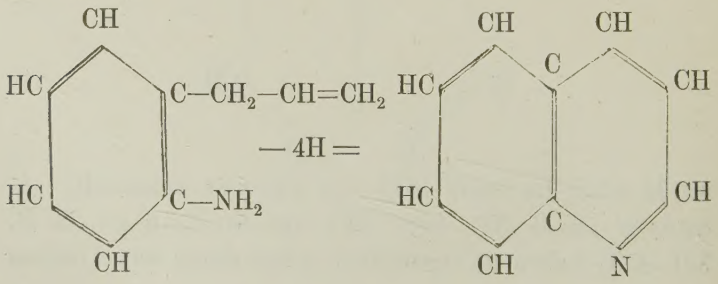


Dichlorchinolin

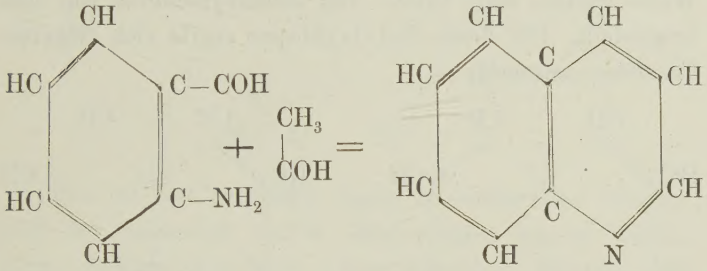


Chinolin

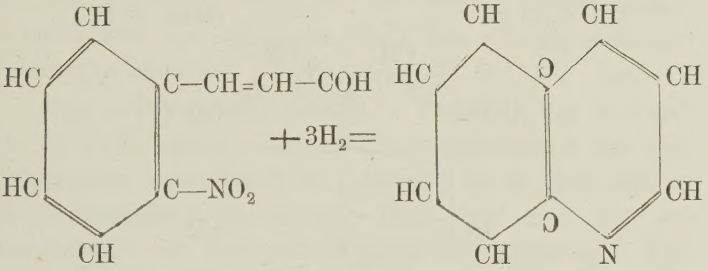
Die Synthese von Königs besteht in der Bildung des Chinolin beim Ueberleiten von Allylanilindämpfen über erhitztes Bleioxyd.



Ebenso erhielt P. Friedländer Chinolin durch Condensation von Orthoamidobenzaldehyd mit Acetaldehyd (B. B. XV. 2573).

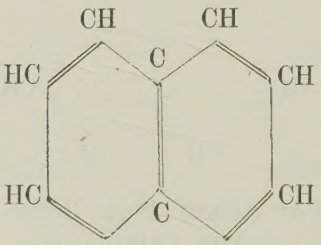


V. Drewsen und A. Baeyer stellten durch Reduction des Orthonitrozimmtaldehyds ebenfalls Chinolin dar.

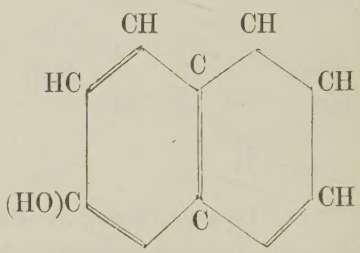


Im Jahre 1869 entdeckte Lubavin (Ann. 1869, 155), als er Schwefelsäure auf Chinolin einwirken liess, die Orthochinolinsulfosäure. Nach O. Fischer und Bedall (B. B. XV. 683) entstehen Ortho- und Meta chinolinsulfosäure bei der Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Chinolin. Die Para-chinolinsulfosäure stellte O. Fischer (D. R. P. 3. Aug. 83) im Jahre 1883 her, als er fand, daß die Sulfanilsäure die Scraup'sche Reaction gab. Aus der Orthochinolinsulfosäure erhielten O. Fischer und Bedall (B. B. XIV. 442) beim Schmelzen mit Kali das Orthooxychinolin, und konnte auf diese Weise auch Meta- und Paraoxychinolin erhalten werden. Letzteres war schon, bevor

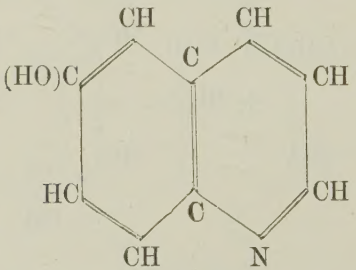
die Parachinolinsulfosäure bekannt war, von Scraup (B. B. XV. 893) aus Amidophenol (1—4) nach Art der nach ihm benannten Synthese dargestellt werden. Auf dieselbe Weise wurden auch Ortho- und Metaoxychinolin von ihm hergestellt. Für diese drei Oxykörper ergibt sich folgende Constitutionsformel:



Ortho = α-



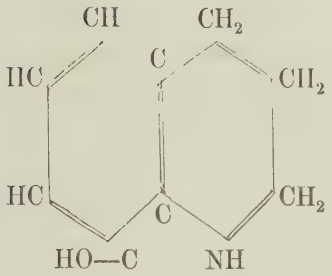
Meta = β-



Para = γ-
Oxychinolin.

A. Baeyer (B. B. XVII. 960) machte in Bezug der Nomenclatur solcher Körper einen Vorschlag, wonach für α-Oxychinolin die Bezeichnung Oxychinolin B-1, für β-Oxychinolin Oxychinolin B-2, für γ-Oxychinolin Oxychinolin B-3 zu nehmen wäre. Dadurch ist aber nicht nur die Stellung der Hydroxylgruppe selbst, sondern auch ihr Sitz im Benzolring gegeben.

Durch Reduktion des Oxychinolins wird Oxychinolintetrahydrür erhalten (O. Fischer u. Bedall B. B. XIV. 1366).



Dies ist eine secundäre Basis, in welcher der Wasserstoff des Stickstoffs durch Alkylgruppen ersetzt werden kann. Solcher hydrürter Chinolinderivate wurden sehr viele dargestellt. Sie zeigten sich von grosser Einwirkung auf den Organismus und haben zum Teil Anwendung in der Medicin gefunden, wie z. B. das Kairin. Unter diesem versteht man die salzsauren Salze des α-Oxyhydromethyl und aethyl-chinolin. (O. Fischer, B. B. XVI. 712).

Aus α-Oxychinolin stellten O. Fischer und Renouf (B. B. XVII. 1642) mittelst Diazobenzolsulfosäure den entsprechenden Azofarbstoff her, den sie durch Reduction in Amidooxychinolin überführten. Man kann aber auch zur Darstellung des Farbstoffes direkt so verfahren, ohne sich zuerst Diazobensolsulfosäure darstellen zu müssen, indem man Sulfanilsäure und Oxychinolin in Natronlauge löst und dann nitrösirt.

Die Diazoverbindungen wurden in den 60er Jahren von P. Griess entdeckt; von Kekulé wurde ihre Structur aufgeklärt. Sie enthalten alle die aus zwei Atomen Stikstoff bestehende Diazogruppe $-N=N-$, welche einerseits ein Atom Wasserstoff im Benzolkern ersetzt, andererseits mit noch einer einwertigen Gruppe verbunden ist.

Aus der Sulfanilsäure wird also zuerst Diazobenzolsulfosäure gebildet:

$$C_6H_4<\begin{matrix}SO_3\\N=N\end{matrix}>$$

Diese bildet mit Anilinen und Phenolen die sogenannten Tropaeoline, wie z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}SO_3\\N=N\end{matrix}> + C_6H_5OH =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}SO_3H\\N=N\end{matrix} - C_6H_4OH$$

Von derartigen Azokörpern haben viele in der Form ihrer Alkalisalze in der Technik als Farbstoffe Anwendung gefunden.

Die in den Oxykörper eingreifende Diazogruppe — N=N — stellt sich mit Vorliebe zum Hydroxyl in die Parastellung; jedoch nicht immer, denn sie vermag auch in die Orthostellung einzutreten. So folgt aus Versuchen von E. Nölting und O. Kohn (B. B. XVII. 351), daß sich Para-Kressol

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3(4)\\OH\ (1)\end{matrix}$ und Diazoverbindungen mit derselben Leichtigkeit verbinden, wie die in der Parastellung nicht substituirten Phenole. Der Diazorest geht zum Hydroxyl in die Orthstellung C. Liebermann und St. v. Kostanecki (B. B. XVII. 130 sind ebenfalls zu demselben Schlusse gelangt. Ferner haben auch Liebermann und Jacobson (B. B. XIV. 1310, 1791) bei den Derivaten des β-Naphtols die Beweise für die Stellung der Diazogruppe zum Hydroxyl geliefert.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki (B. B. XVII. 130) fanden, daß sich bei der Darstellung solcher Azooxyfarbstoffe auch beim Einhalten aequivalenter Mengenverhältnisse zwei Körper bilden, die sich durch verdünnte Kalilauge trennen lassen. Sie fanden ferner, daß die alkaliunlöslichen höheren Stickstoffgehalt besitzen, als die alkalilöslichen. Ihre Untersuchungen (B. B. XVII. 876) hierüber ergaben das Resultat, daß die alkaliunlöslichen Produkte keine Isomere der betreffenden Farbstoffe sind. Sie gehören in den Einzelfällen verschiedenen Verbindungs-

klassen an und hängt ihre Entstehung zum Teil von den Versuchsbedingungen ab. So erhielten sie z. B. alkalilösliches Phenyl-azo-p-Kressol mit Ausschluß alkaliunlöslicher Nebenprodukte bei folgenden Mischungsverhältnissen:

I. 1 Mol. HCl-Anilin, 1 Mol. KNO_2, 2 Mol. HCl.

II. 1 Mol. p-Kressol, 3 Mol. KOH.

Sie nahmen also Alkali im Ueberschuss. Auch legten sie Gewicht darauf, daß man der Mischung I genügend Zeit lasse, das Diazosalz zu bilden, ehe man II zugebe.

Nach ihrer Ansicht scheint bei derartigen Azotirungen letztere Bedingung überhaupt von einiger Bedeutung zu sein, wie dies eine kurze Ueberlegung auch klar mache. Kurz nach dem Vermischen der salzsauren Base mit ihrem Aequivalent salpetriger Säure existirt offenbar das Diazosalz noch nicht, sondern beide Körper befinden sich noch unverbunden nebeneinander. Bringt man nun diese Mischung unmittelbar zu dem phenolartigen Körper, so befindet letzterer sich unter Verhältnissen, unter denen er auch im Allgemeinen Nitrososubstitutionsprodukte zu bilden im Stande ist, z. B.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + HO.NO =$$

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\NO\\OH\end{matrix} + H_2O$$

Die schliessliche Bildung der Azoverbindung ist durch diesen Eintritt indess keineswegs behindert. Vielmehr kann sie nun als eine secundäre Reaktion der Aminbase auf die Nitrososubstanz erfolgen, z. B.

$$C_6H_5NH_2 + NO - C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} =$$

$$C_6H_5N = N - C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + H_2O$$

Dieser Vorgang spielt sich nach ihrer Ansicht möglicher Weise bei der üblichen Darstellungsweise der Azo-

farben öfters ab, als es im ersten Augenblick erscheinen möchte. Diese Frage kommt nämlich desshalb im Allgemeinen nicht zur Entscheidung, weil, da die Nitrosogruppe für ihren Eintritt fast durchgehends dieselbe Stellung wie die Diazogruppe bevorzugt, nach beiden Reactionsarten also indentische Verbindungen entstehen müssen. Je nachdem die Nitrosogruppe in die eine oder andere der gleichzeitig anwesenden Substanzen leichter oder etwa sogleich mehrmals eintritt, können nun andere Verhältnisse bei der verschieden schnellen Handhabung des Processes zu Stande kommen.

Bei der Darstellung des Phenylazo-p-Kressol unter Anwendung von molecular richtigen Mischungsverhältnissen wurde der alkaliunlösliche Rückstand als Diazoamidobenzol erkannt. Dergleichen alkaliunlösliche Substanzen sind aber nicht immer Diazosubstanzen. So zeigte es sich, dass bei den Resorcinderivaten diese durchgehends Diazoverbindungen sind, z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_5N = N \\ C_6H_5N = N \end{matrix} > C_6H_2\ (OH)_2$$

Phenyldiazoresorcin.

Vermittelst der von O. Fischer entdeckten Reaction stellte ich mir aus Sulfanilsäure, Glycerin, conc. Schwefelsäure und Nitrobenzol die nötige Menge Parachinolinsulfosäure dar und aus dieser durch die Kalischmelze das γ-Oxychinolin.

Bei der Darstellung der Parachinolinsulfosäure wandte ich folgende Mengenverhältnisse an: Auf 100 g Sulfanilsäure wurden 150 g conc. Schwefelsäure, 120 g Glyzerin und 50 g Nitrobenzol genommen. Obwohl die Reaction sehr heftig vor sich geht, verläuft sie doch bei sehr vorsichtigem Erwärmen und fleissigem Umschütteln ohne besondere Störung und kann in einem Kolben von etwa 3 l Inhalt bequem ausgeführt werden. Nachdem die Reaction beendet und das überschüssige Nitrobenzol abdestillirt war, wurde

der mit Wasser stark verdünnten heissen Lösung, Aetzbaryt in warmem Wasser gelöst, bis zur schwach alkalischen Reaction zugegeben. Nachdem dann vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt war, wurde durch verd. Schwefelsäure die Parachinolinsulfosäure in Freiheit gesetzt. Diese wurde nach starkem Eindampfen der braunen Flüssigkeit als kristallinischer, brauner Brei erhalten. Durch Aufstreichen auf Thonteller und Kochen mit Thierkohle wurde sie alsdann aus heissem Wasser in Form von schönen weissen Nadeln erhalten.

Nun wurden 1 T. Parachinolinsulfosäure und 3 T. Aetznatron zusammengeschmolzen und dabei so verfahren, daß zuerst durch Lösen des Natrons in Wasser und Eintragen der Sulfosäure das Natriumsalz gebildet und dieses dann eingedampft und geschmolzen wurde. Die Masse färbt sich unter starkem Aufblähen grünlich gelb und wird allmählich dickflüssig. Zu stark darf nicht erhitzt werden, da sonst leicht Zersetzung eintritt. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und durch Salzsäure angesäuert. Bei vorsichtigem Neutralisiren mit fester Soda wurde dann das γ-Oxychinolin als gelbliches, feines Pulver erhalten.

Die nun folgenden neun Azofarbstoffe wurden alle nach der schon erwähnten Weise dargestellt. Das betreffende Amidoderivat wurde in Salzsäure gelöst, mit verdünnter Salzsäure versetzt und durch Natriumnitrit in der Kälte nitrirt. Das auf diese Weise in klarer Lösung erhaltene Diazochlorid wird alsdann mit dem Oxychinolin in alkalischer Lösung zusammengegeben. Die gebildeten Farbstoffe scheiden sich dann rasch ab und werden nach dem Abfiltriren und Trocknen auf Thonteller als feines Pulver erhalten.

Was ihre Farbe anbelangt, so unterscheiden sich die Abkömmlinge des α- von denen des γ-Oxychinolin leicht. Erstere sind von gelbbrauner, letztere von oranger bis roter Farbe. In alkoholischer Natronlauge lösen sie sich alle

mit roter Farbe, jedoch die des α-Oxychinolin mit einem Stich ins Gelbe. Was ihre sonstigen Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, so löst sich das Sulfosäurebenzol-azo-γ-oxychinolin in wässeriger Natronlauge leicht in der Kälte, die anderen alle nur schwer in der Wärme. Ebenso löst sich der genannte Farbstoff in heißem Wasser und stark verd. Alkohol. In abs. Alkohol, Aether und Benzol ist er nicht löslich. Alle anderen lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in abs. Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die beiden Bromderivate zeigen mittleres Verhalten.

Azofarbstoffe des γ-Oxychinolin.

1.

Para-sulfosauresbenzol-azo-γ-oxychinolin.

$$C_6H_4(SO_3H) - N = N - C_9H_5N(OH)$$

Zur Darstellung dieses Azofarbstoffes wurde Sulfanilsäure (1 Mol.) und γ-Oxychinolin (1 Mol.) mit Natriumhydroxyd (je 1 Mol.) in Wasser gelöst, und die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugegeben. Alsdann wurde die Flüssigkeit mit Eis gut gekühlt und aus einem Tropftrichter verdünnte Salzsäure (3 Mol.) in kleinen Portionen langsam zufliessen lassen. Der gebildete Farbstoff ist von sehr schön oranger Farbe; nach längerem Stehen wurde er abfiltrirt und auf Thonteller getrocknet. Aus dem stark gefärbten Filtrate konnte noch ein guter Theil des Körpers durch Aussalzen mit Natriumacetat gewonnen werden.

Der Farbstoff löst sich beim Erwärmen in Wasser auf. Aus stark verdünntem Alkohol wurde er in Form kleiner orangegefärbten Nadeln erhalten. In abs. Alkohol, Aether und Benzol ist er unlöslich. In verdünnter Natronlauge

löst er sich mit gelbrother Farbe und krystallisirt das Natriumsalz in rothen Nadeln aus conc. Natronlange aus.

Der Farbstoff schmilzt bei 294° und ergab die Analyse die Formel $C_{15}H_{10}N_3OSO_3H$.

0,152 g Substanz ergaben 0,303 g CO_2
0,0506 „ H_2O

berechnet	gefunden
54,71% C	54,27% C
3,34 „ H	3,69 „ H

0,121 g Substanz ergaben 13,5 ccm N bei 20° C und 744 mm B.

berechnet	gefunden
12,76% N	12,48% N.

2.

Benzol-azo-γ-Oxychinolin.

$$C_6H_5-N=N-C_9H_5N$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

Salzsaures Anilin (1 Mol.) wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure (1 Mol.) versetzt. Die gut gekühlte Flüssigkeit wurde alsdann durch Natriumnitrit (1 Mol.) nitrirt und zu dem erhaltenen Diazobenzolchlorid γ-Oxychinolin (1 Mol.) in verdünnter Natronlauge (1 Mol.) zugegeben. Der gebildete Farbstoff scheidet sich rasch ab, da er in Wasser nicht löslich ist, und wird aus abs. Alkohol in Form von langen, orangerothen Nadeln erhalten.

Er ist in Wasser unlöslich, löslich in abs. Alkohol, Aether und Benzol. Durch vorsichtigen Zusatz von Natriumhydroxyd zur alkoholischen Lösung wird eine gelbrote Farbe erzeugt und scheidet sich das Natriumsalz beim Verdünnen mit wenig Wasser in roten Nadeln ab.

Der Farbstoff schmilzt bei 154° und ergab die Analyse die Formel $C_{15}H_{11}N_3O$.

0,135 g Substanz ergaben 0,3582 g CO_2
0,0573 „ H_2O

berechnet	gefunden
72,28% C	72,22% C
4,41 „ H	4,66 „ H

0,1236 g Substanz ergaben 18,5 ccm bei 18° C und 744 mm B.

berechnet	gefunden
16,86% N	17,0% N.

3.

Paratoluol-azo-γOxychinolin.

$$\begin{array}{l} C_6H_4N = NC_9H_5N \\ \;\;| \qquad\qquad\quad | \\ \;\;CH_3 \qquad\quad OH \end{array}$$

Salzsaures Paratoluidin (1 Mol.) wurde in Diazoparatoluolchlorid übergeführt und dazu γ-Oxychinolin (1 Mol.) in Natronlauge (1 Mol.) gelöst gegeben. Der gebildete Farbstoff scheidet sich rasch ab als rotgefärbtes Pulver, das aus abs. Alkohol in schönen breiten roten Nadeln erhalten wurde. In Wasser unlöslich, löst er sich in abs. Alkohol, Aether und Benzol. Fügt man zur alkoholischen Lösung Natronlauge, so erhält man eine tiefer rothgefärbte Lösung des Natriumsalzes, das bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in dunkelroten Nadeln erhalten wird.

Der Farbstoff schmilzt bei 160° und ergab die Analyse die Formel $C_{16}H_{13}N_3O$.

0,128 g Substanz ergaben 0,3449 g CO_2
0,0604 „ H_2O

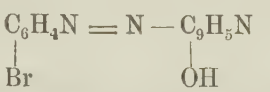
berechnet	gefunden
73,00% C	73,47% C
4,94 „ H	5,23 „ H

0,21 g Substanz ergaben 30,5 ccm N bei 23° C und 745 mm B

berechnet	gefunden
15,96% N	16,03% N

4.

Parabrombenzol-azo-γ-Oxychinolin.



Salzsaures Para-bromanilin (1 Mol.) wurde in Diazo-parabrombenzolchlorid übergeführt und auf γ-oxychinolin (1 Mol.) in verdünnter Natronlauge (1 Mol.) einwirken lassen. Der gebildete Farbstoff scheidet sich als rote Krystallmasse ab. Er ist in Wasser unlöslich, schwer in abs. Alkool, leicht in Chloroform, woraus er in Form von hellrothen verfilzten Nadeln erhalten wird. In alkoholischer Kalilauge löst er sich sehr leicht mit gelbroter Farbe und krystallisirt das Natriumsalz in rothen Nadeln aus.

Der Farbstoff schmilzt bei 221° und ergab die Analyse die Formel $C_{15}H_{10}N_3OBr$.

0,15 g Substanz ergaben 0,318 g CO_2
0,0504 „ H_2O

berechnet	gefunden
55,04% C	54,86% C
3,05 „ H	3,73 % H

0,181 g Substanz ergaben 22 ccm N bei 23° C und 743 mm B

berechnet	gefunden
12,84% N	13,3% N.

5.

β-Naphthalin-azo-γ-Oxychinolin.

$$C_{10}H_7N = N - C_9H_5N$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

Salzsaures β-Naphtylamin (1 Mol.) wurde in das Diazochlorid übergeführt und der berechneten Menge γ-oxychinolin in verdünnter Natronlauge gelöst hinzugefügt. Da das Diazonaphtalinchlorid leicht zersetzlich ist, muss rasch gearbeitet werden und ist ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure sehr von Vorteil. Der gebildete Farbstoff ist tief dunkelrot gefärbt, löst sich in Wasser nicht, in abs. Alkohol leicht und wurde in Form von kleinen dunkelroten Nadeln erhalten. In alkoholischer Natronlauge löst er sich mit tiefroter Farbe auf und wurde das Natriumsalz in braunroten Nadeln erhalten.

Der Farbstoff schmilzt bei 165° und ergab die Analyse die Formel $C_{19}H_{13}N_3O$.

0,181 g Substanz ergaben 0,5033 g CO_2
0,0765 „ H_2O

berechnet	gefunden
76,25% C	75,82% C
4,35 „ H	4,69 „ H

0,127 g des Natriumsalzes ergaben 15 ccm N bei 23° C und 745 mm B.

berechnet	gefunden
13,08% N	13,04% N.

Azofarbstoffe des α-Oxychinolins.

Das zu der Darstellung der hier folgenden Farbstoffe nötige α-Oxychinolin wurde mir durch die Güte des Herrn

Professor Dr. O. Fischer zur Verfügung gestellt; möge es mir gestattet sein, ihn hier meines besten Dankes zu versichern.

1.

Benzol-azo-α-Oxychinolin.

$$C_6H_5N = N - C_9H_5N.$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad OH.$$

Salzsaures Anilin (1 Mol.) wurde durch Natriumnitrit in Diazobenzolchlorid übergeführt und mit α-Oxychinolin (1 Mol.) in Natriumhydroxyd gelöst zusammen gegeben. Der gebildete Farbstoff scheidet sich rasch ab und wurde nach dem Abfiltriren und Trocknen als gelbbraunes Pulver erhalten. In Wasser ist er unlöslich, löslich in abs. Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Aus Alkohol wurde er in feinen, braungelben Nadeln erhalten, die sich in Alkohol, Kali mit gelbroter Farbe leicht lösen. Das Natronsalz ist von brauner Farbe.

Der Farbstoff schmilzt bei 183° und ergab die Analyse die Formel $C_{15}H_{11}N_3O$.

0,115 g Substanz ergaben 0,3035 g CO_2
0,047 „ H_2O

berechnet	gefunden
72,28% C	72,0% C
4,41 „ H	4,54 „ H

2.

Paratoluol-azo-α-Oxychinolin.

$$C_6H_4N = N - C_9H_5N$$
$$\quad |\qquad\qquad\quad |$$
$$CH_3\qquad\qquad OH$$

Erhalten aus Paratoluidin, indem dieses ebenfalls erst

in Diazoparatoluolchlorid übergeführt und dann mit der berechneten Menge von α-Oxychinolin in verdünnter Natronlauge zusammengebracht wurde. Der Farbstoff scheidet sich als gelbbraunes Pulver ab und wurde auf Thonteller getrocknet. Er ist in Wasser unlöslich, löst sich in abs. Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht auf. Aus diesen Lösungsmitteln kann er leicht in Form von gelbbraunen, stark glänzenden Blättchen erhalten werden.

In alkoholischem Kali löst sich der Farbstoff leicht mit gelbroter Farbe auf, und besitzt das Natronsalz eine braungelbe Farbe.

Der Farbstoff schmilzt bei 191° und ergab die Analyse die Formel $C_{16}H_{13}N_3O$.

0,1071 g Substanz ergaben 0,2898 g CO_2
0,0459 „ H_2O

berechnet	gefunden
73,00% C	73,8% C
4,94 „ H	4,77 „ H.

3.

Parabrombenzol-azo-α-Oxychinolin.

$$\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C_6H_4N}} = N - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C_9H_5N}}$$

Dieser Azofarbstoff wurde erhalten nach derselben Darstellungsmethode, aus Diazoparabrombenzolchlorid und α-Oxychinolin. Er scheidet sich als brauner Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltrirt und getrocknet; alsdann in Alkohol-Natron gelöst und aus der rotbraun gefärbten Flüssigkeit durch Ansäuren mit Salzsäure in Form von gelben Nadeln erhalten, die getrocknet einen schönen Glanz zeigen. Er löst sich nicht in Wasser, aber leicht in abs. Alkohol, Aether. Das Natronsalz krystallisirt in braunen Nadeln.

Der Farbstoff schmilzt bei 231° und ergab die Analyse die Formel $C_{15}H_{10}N_3OBr$.

0,21 g Substanz ergaben 0,4288 g CO_2
0,0604 „ H_2O

berechnet	gefunden
55,04% C	55,68% C
3,05 „ H	3,19 „ H.

4.

β-Naphthalin-azo-*α*-Oxychinolin.

$$C_{10}H_7N = NC_9H_5N\underset{OH}{|}$$

Bei der Darstellung dieses Körpers muss wieder, da das Diazochlorid des *β*-Naphtylamin sich leicht zersetzt, rasch gearbeitet und auch wieder ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure angewendet werden. Der Farbstoff scheidet sich als tiefbraun gefärbtes Pulver ab, das in Wasser unlöslich, sich in Aether, abs. Alkohol und Chloroform löst. Aus diesen Lösungsmitteln wird es in Form von rötlichbraunen Nadeln erhalten, die bläulichen Schimmer zeigen. In Alkohol, Kali löst er sich mit roter Farbe auf und wird das Natriumsalz als braune Nadeln erhalten.

Der Farbstoff schmilzt bei 207° und ergab die Analyse die Formel $C_{19}H_{13}N_3O$.

0,107 g Substanz ergaben 0,2982 g CO_2
0,0462 „ H_2O

berechnet	gefunden
76,25% C	75,98% C
4,35 „ H	4,76 „ H

5.

Amido-γ-Oxychinolin.

$$C_9H_6N(OH)NH_2.$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der noch feuchte Farbstoff Benzolsulfosaures-azo-γ-oxychinolin mit überschüssigem Zinnchlorür gemengt und mit conc. Salzsäure übergossen. Es tritt alsbald, ohne dass es nötig ist zu erwärmen, Reduction ein. Die Flüssigkeit hat eine gelbbraune Färbung angenommen und es scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Krystalle als das Zinndoppelsalz der neuen Verbindung ab. Nach einigem Stehen wurde die krystallinische Masse abfiltrirt und getrocknet. Dem Zinndoppelsalz ist noch Sulfanilsäure beigemengt, da ja durch die Reduction der Farbstoffe in Sulfanilsäure und Amidooxychinolin zerfällt:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N = N - C_9H_5N + 4H = \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ SO_3H \qquad\qquad\quad OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 + C_9H_5N\ (OH)\ NH_2 \\ \quad | \\ SO_3H \end{array}$$

Um das Zinndoppelsalz von der Sulfanilsäure zu trennen und es selbst zu zerlegen, löst man das Gemenge in heissem Wasser und leitet in die rote Lösung Schwefelwasserstoff ein. Nachdem das Schwefelzinn abfiltrirt ist, wird das Filtrat im Schwefelwasserstoffstrome eingeengt und erkalten lassen. Die Sulfanilsäure scheidet sich ab, das Amidooxychinolin bleibt in salzsaurer Lösung zurück. Hieraus kann nun das Amidooxychinolin durch Neutralisiren mit fester Soda und Anschütteln mit Aether in Form von weissen Nadeln erhalten werden. Da es sich aber in Aether nur ziemlich schwer löst, kann man es rascher auf folgende Weise erlangen: Die ziemlich concentrirte Lösung

des salzsauren Körpers wird sehr vorsichtig mit fester Soda neutralisirt, wobei sich das freie Amidooxychinolin in feinen hellen Nadeln abscheidet, die abfiltrirt und auf Thonteller rasch getrocknet werden. Trocken halten sich die Krystalle ganz gut, während sie noch feucht sich rasch bräunen. Wird mehr Soda zugesetzt als nöthig ist, um die Salzsäure zu binden, so löst sich das ausgeschiedene Amidooxychinolin mit grüner Farbe auf und die Lösung wird rasch braun.

In Aether, Benzol, Chloroform schwer löslich, löst sich die Verbindung in abs. Alkohol leicht auf. In Wasser löst sie sich ebenfalls in der Wärme; beim Erkalten scheidet sie sich wieder in Nadeln ab. In verdünnten Säuren ist sie mit roter Farbe leicht löslich und hält sich gut an der Luft; in Alkalien löst sie sich ebenfalls leicht mit grünlicher Farbe, bräunt sich aber sehr rasch.

Das Amidooxychinolin krystallisirt in weissen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Im Luftbade auf 100° erwärmt, entweicht dieses und es verwandelt sich die weisse Substanz in eine grüne, die bei 185° schmilzt.

Die Analyse des über conc. Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab die Formel $C_9H_8N_2O + 2H_2O$.

0,131 g Substanz ergaben 0,2655 g CO_2
0,0875 g H_2O

berechnet	gefunden
55,1% C	55,1% C
6,12 „ H	6,5 „ H

0,1565 g des bei 100° getrockneten Körpers ergaben 24 ccm N bei 19° C und 744 mm B.

berechnet	gefunden
17,5% N	17,25% N

Salze des Amidooxychinolins.

Das salzsaure Salz wurde am einfachsten durch Lösen des Amidooxychinolin in abs. Alkohol und Versetzen mit Salzsäure als braunes Pulver erhalten. Es löst sich leicht mit roter Farbe in Wasser auf und wurde daraus durch Verdunsten des Wassers unter der Luftpumpe als braunrote Prismen erhalten.

Das schwefelsaure Salz auf dieselbe Weise durch verdünnte Schwefelsäure erhalten, löst sich nur in heissem Wasser auf und wird hieraus in rötlich gelben Prismen erhalten.

0,1136 g Substanz ergaben 0,103 g $BaSO_4$. Für die Formel $C_9H_{10}N_2O_5S$

berechnet	gefunden
12,40% S	12,27% S.

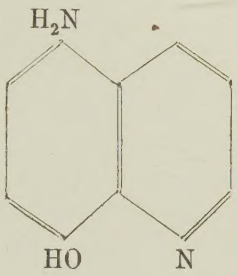
Das pikrinsaure Salz wurde erhalten durch Lösen von Amidooxychinolin in abs. Alkohol und Eingiessen in eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure. Die Flüssigkeit wird sofort rot und es entsteht ein dunkelroter, krystallinischer Niederschlag, der in verdünntem Alkohol in der Wärme gelöst das Salz beim Erkalten in schönen dunkelrot gefärbten Blättchen abscheidet.

Das Zinndoppelsalz, bei der Reduction des Sulfosaurenbenzolazo-γ-oxychinolin erhalten, bildet gelbe Nadeln, die sich in kaltem Wasser leicht lösen und daraus durch conc. Salzsäure ausgeschieden werden.

Das hier beschriebene Amidooxychinolin stimmt in seinem allgemeinen Verhalten mit demjenigen, das von O. Fischer und E. Renouf (B.B. XVH 1642) aus Benzolsulfosaurem-azo-α-oxychinolin erhalten wurde, überein. Aber es zeichnet sich durch seine grössere Beständigkeit und seine Löslichkeit in abs. Alkohol vor jenem aus. Seine

salzsauren und schwefelsauren Salze stimmen in Bezug ihrer Löslichkeitsverhältnisse mit jenen des andern überein.

Was die Stellung der Amidogruppe dem Hydroxyl gegenüber anbelangt, nahmen O. Fischer und E. Renouf an, dass dem von ihnen dargestellten Amidooxychinolin folgende Constitutionsformel zukäme.



Für die Stellung der Amidogruppe zum Hydroxyl in dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Amidooxychinolin wären drei Fälle möglich: zwei Ortho- und eine Meta-Stellung.

Durch Oxydation des schwefelsauren Amidooxychinolin (B 1—4) mittelst Kaliumdichromat erhielten die oben genannten Herren das Chinon des Chinolin. Die mit dem neuen Amidooxykörper in derselben Richtung unternommenen Versuche führten bisher zu keinem Chinon.

Aus dem farblos gebliebenen Aetherauszug wurden in geringer Menge feine weisse Nadeln erhalten, die sich in Alkalien leicht, in Säuren schwerer lösen und ihren Schmelzpunkt bei 204° haben.

Wegen Mangel an genügendem Material konnte eine Analyse des Körpers nicht gemacht werden.